

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/002656

International filing date: 10 February 2005 (10.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-033924  
Filing date: 10 February 2004 (10.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 31 March 2005 (31.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

10. 2. 2005

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 4 年   2 月 1 0 日  
Date of Application:

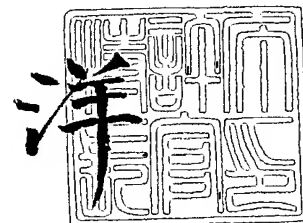
出 願 番 号            特 願 2 0 0 4 - 0 3 3 9 2 4  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 4 - 0 3 3 9 2 4 ]

出      願      人            株式会社キャタラー  
Applicant(s):            トヨタ自動車株式会社

2 0 0 5 年   3 月 1 7 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



出証番号   出証特 2 0 0 5 - 3 0 2 3 7 9 3

【書類名】 特許願  
【整理番号】 P000014437  
【提出日】 平成16年 2月10日  
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿  
【国際特許分類】 F01N 3/02  
B01D 39/14

【発明者】  
【住所又は居所】 静岡県小笠郡大東町千浜 7 8 0 0 番地 株式会社キャタラー内  
【氏名】 辻 誠

【発明者】  
【住所又は居所】 静岡県小笠郡大東町千浜 7 8 0 0 番地 株式会社キャタラー内  
【氏名】 沖 大祐

【発明者】  
【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内  
【氏名】 大河原 誠治

【特許出願人】  
【識別番号】 000104607  
【氏名又は名称】 株式会社キャタラー  
【代表者】 中川 哲

【特許出願人】  
【識別番号】 000003207  
【氏名又は名称】 トヨタ自動車株式会社  
【代表者】 齋藤 明彦

【代理人】  
【識別番号】 100081776  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 大川 宏  
【電話番号】 (052)583-9720

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 009438  
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1

## 【書類名】 特許請求の範囲

## 【請求項 1】

連続した細孔を有する耐熱性多孔質体よりなる触媒担体基材と、該触媒担体基材の表面上に形成されたパティキュレートを燃焼する触媒層と、を有するフィルタ触媒において、  
1 ~ 2 0  $\mu$  m の細孔を 1 1 % 以上の気孔率で有することを特徴とするフィルタ触媒。

## 【請求項 2】

前記触媒層が、耐熱性酸化物粉末のスラリーを調製し、該スラリーを前記触媒担体基材にコートし、乾燥、焼成してなる担持層を有し、

該スラリーに分散した粉末の全体量を 1 0 0 w t % としたときに、1  $\mu$  m 以下の粒径の耐熱性酸化物粉末が 7 0 w t % 以上で含まれる請求項 1 記載のフィルタ触媒。

【書類名】明細書

【発明の名称】フィルタ触媒

【技術分野】

【0001】

本発明は、ディーゼルエンジン等の内燃機関から排出されるガスに含まれている物質のうち少なくともパティキュレートを除くし、排気ガスを浄化するフィルタ触媒に関する。

【背景技術】

【0002】

ディーゼルエンジン等の内燃機関から排出される排気ガスには、パティキュレートが含まれている。パティキュレートには、人体に有害な物質が含まれており、これを除去することが環境上の課題となっている。

【0003】

パティキュレートの除去には、フィルタ触媒が用いられている。フィルタ触媒は、たとえば、特許文献1～7に示されている。

【0004】

従来のフィルタ触媒は、連続した細孔を有する多孔質セラミックスよりなる触媒担体基材上にアルミナ等よりなる担持層に触媒金属が担持してなる触媒層を形成した構造を有している。そして、フィルタ触媒は、触媒担体基材の連続した細孔から形成された通気孔を排気ガスが通過するときに、パティキュレートを捕捉する。多孔質セラミックス上に形成された触媒層が捕捉したパティキュレートを分解する。このとき、フィルタ触媒に排気ガスが通過するだけの通気孔が形成されていないと、捕捉したパティキュレートが堆積し、排気ガスの通過時に圧損が生じる。圧損を抑えるために通気孔を大きくすると、パティキュレートを捕捉できなくなる。

【0005】

従来のフィルタ触媒においては、触媒担体基材上に形成された触媒層が触媒担体基材の細孔の開口径を狭くして通気孔が十分な開口径を有さなくなったり、通気孔が開口径しなくなる（閉塞する）という問題があった。具体的には、フィルタ触媒の触媒層は、アルミナ等を有するスラリーを調製し、このスラリーを触媒担体基材に塗布し、乾燥・焼成することで担持層を形成し、その後触媒金属を担持させることで製造されている。スラリーの触媒担体基材への塗布時には、スラリーが触媒担体基材の細孔の内部にまで十分に分散しないため、触媒担体基材の細孔の開口径近傍に偏って存在するようになっていた。この状態で乾燥・焼成して触媒層が形成されるため、通気孔の開口径部の縮径や閉塞が生じ、フィルタ触媒として十分な通気孔が形成できなくなっていた。

【特許文献1】特開平8-332329号公報

【特許文献2】特開平9-158710号公報

【特許文献3】特開平9-173866号公報

【特許文献4】特開平9-220423号公報

【特許文献5】特開平9-276708号公報

【特許文献6】特開2002-295228号公報

【特許文献7】特開2001-187344号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は上記実状に鑑みてなされたものであり、触媒層による通気孔の閉塞が抑制されたフィルタ触媒を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記課題を解決するために本発明者らはフィルタ触媒について検討を重ねた結果、数 $\mu$ m規模の細孔はパティキュレートを捕捉して堆積させたときに堆積したパティキュレートが圧損を生じさせることに着目し、本発明をなすに至った。

## 【0008】

本発明のフィルタ触媒は、連続した細孔を有する耐熱性多孔質体よりなる触媒担体基材と、触媒担体基材の表面上に形成されたパティキュレート層を燃焼する触媒層と、を有するフィルタ触媒において、 $1\sim 20\mu\text{m}$ の細孔を11%以上の気孔率で有することを特徴とする。なお、本発明においては、細孔径および気孔率は、水銀圧入法を用いて測定した値を用いた。

## 【発明の効果】

## 【0009】

本発明のフィルタ触媒は、 $1\sim 20\mu\text{m}$ の細孔を11%以上の気孔率で有している。 $1\sim 20\mu\text{m}$ の細孔を有することで捕捉されたパティキュレートが堆積しても圧損を大きく上昇させなくっている。すなわち、本発明のフィルタ触媒は、十分なパティキュレートが堆積したときの圧損の上昇を抑えることができる効果を有する。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0010】

本発明のフィルタ触媒は、触媒担体基材と、触媒層と、を有する。

## 【0011】

触媒担体基材は、連続した細孔を有する耐熱性多孔質体よりなる。フィルタ触媒において触媒担体基材の連続した細孔から排気ガスが通過する通気孔が形成される。

## 【0012】

触媒層は、触媒担体基材の表面上に形成されパティキュレートを燃焼する。触媒層がパティキュレートを燃焼することで、フィルタ触媒において捕捉したパティキュレートを除去できる。

## 【0013】

本発明のフィルタ触媒は、 $1\sim 20\mu\text{m}$ の細孔を11%以上の気孔率で有する。 $1\sim 20\mu\text{m}$ の細孔を11%以上の気孔率で有することで、圧損を上昇させることなくパティキュレートの捕捉を行うことができ、捕捉したパティキュレートを燃焼できるようになる。

## 【0014】

具体的には、フィルタ触媒において排気ガスは、フィルタ触媒のセル壁に開口した触媒担体基材の細孔から形成された通気孔を通過する。そしてこのとき、パティキュレートは、触媒層に捕捉される。そして、パティキュレートの捕捉には、特に $20\mu\text{m}$ 以下の細孔径の細孔が寄与している。本発明のフィルタ触媒は、細孔径を規制し、 $1\sim 20\mu\text{m}$ 以下の径の細孔を11%以上と高い気孔率で有することで、圧損を大幅に上昇させることなくパティキュレートの除去を行うことが可能となっている。

## 【0015】

触媒層は、フィルタ触媒において捕捉したパティキュレートを燃焼できるものであれば特に限定されるものではない。触媒層は、耐熱性無機酸化物よりなる担持層と、担持層に担持された触媒金属と、からなることが好ましい。

## 【0016】

担持層を形成する耐熱性無機酸化物としては、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$ などの遷移金属酸化物、希土類元素酸化物、アルカリ金属酸化物、アルカリ土類金属酸化物やこれらの複合酸化物の一種以上をあげることができる。また、触媒金属としては、Pt、Pd、Rh、Ir、Ag、Au等の貴金属の少なくとも一種をあげることができる。

## 【0017】

触媒層が、耐熱性酸化物粉末のスラリーを調製し、スラリーを触媒担体基材にコートし、乾燥、焼成してなる担持層を有し、スラリーに分散した粉末の全体量を100wt%としたときに、 $1\mu\text{m}$ 以下の粒径の耐熱性酸化物粉末が70wt%以上で含まれることが好ましい。 $1\mu\text{m}$ 以下の粒径の耐熱性酸化物粉末が70wt%以上で含まれたスラリーを用いて担持層が形成されたことで、触媒層の通気孔の細孔径を規制することができる。

## 【0018】

詳しくは、スラリーを構成する耐熱性酸化物粉末の粒径が規制されることで、触媒担体基材の表面に均一な厚さでスラリーをコートすることが可能となり、このスラリーを乾燥焼成してなる担持層が所定の径の細孔を有することとなる。すなわち、触媒担体基材自体が有している細孔の表面にも触媒層を均一な厚さで形成することができるため、触媒担体基材の細孔を触媒層が閉塞しなくなり、所定の径の細孔を有することとなる。

#### 【0019】

また、触媒担体基材は、触媒層がその表面に形成されるものであり、触媒層を形成したときに所望の細孔径の細孔を形成できる基材であれば特に限定されるものではない。触媒担体基材は、 $10\mu\text{m}$ 以上の細孔径の細孔を50%以上の気孔率で有することが好ましく、さらに $20\mu\text{m}$ 以上の細孔径の細孔を40%以上の気孔率で有することが好ましい。なお、触媒担体基材の細孔の細孔径の上限は、特に限定されるものではないが、過剰に大きくなると触媒層に所望の大きさの細孔径を形成することが困難になる。

#### 【0020】

また、触媒担体基材は、従来のフィルタ触媒において触媒担体基材として用いられている基材を用いることができる。たとえば、コーディエライト、SiC、その他の耐熱性のセラミックスよりなるウォールフローDPF（ディーゼルパティキュレートフィルタ）、セラミックスフォームフィルタ、メタル不織布DPFを用いることができる。

#### 【0021】

本発明のフィルタ触媒は、触媒担体基材および触媒層を有し、上記構成を有するものであればその材質および製造方法が特に限定されるものではない。

#### 【0022】

担持層を形成する耐熱性無機酸化物としては、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$ などの遷移金属酸化物、希土類元素酸化物、アルカリ金属酸化物、アルカリ土類金属酸化物やこれらの複合酸化物の一種以上をあげることができる。また、触媒金属としては、Pt、Pd、Rh、Ir、Ag、Au等の貴金属の少なくとも一種をあげることができる。

#### 【0023】

本発明のフィルタ触媒は、たとえば、以下の製造方法により製造することができる。

#### 【0024】

まず、担持層の原料となる酸化物からスラリーを調製する。このとき、スラリーを構成する酸化物粒子は、酸化物粒子の全量を100wt%としたときに、 $1\mu\text{m}$ 以下の粒径の粒子が70wt%以上となるように調製された。

#### 【0025】

このスラリーを触媒担体基材にコーティングした。触媒担体基材の（見かけの）容積1リットルあたりのコート量（酸化物粒子換算）が、 $1\mu\text{m}$ 以下の粒径の粒子が70~90wt%の場合には150g以下が好ましく、90wt%を超えると200g以下であることが好ましい。コート量は、コーティングの前後の重量から求めた。

#### 【0026】

触媒担体基材へのスラリーのコーティングは、スラリーを触媒担体基材の表面に塗布した後に、余分なスラリーを吹き払うことでなされた。その後、スラリーを乾燥させた後に焼成して担持層を形成した。つづいて、触媒金属水溶液に浸漬、焼成して触媒金属を担持させた。

#### 【0027】

以上の手順により、本発明のフィルタ触媒を製造することができる。

#### 【実施例】

#### 【0028】

##### （実施例1）

まず、アルミナ（ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ）粉末150g、水200gを秤量し、アルミナ粉末を水に投入、攪拌して分散させ、湿式ミリングを施してスラリーを調製した。アルミナ粉末全体を100wt%としたときに、 $1\mu\text{m}$ 以下の粒径の粒子が77%となっていた。

## 【0029】

つづいて、スラリーを触媒担体基材にコートした。触媒担体基材 1 は、厚さが  $300\ \mu\text{m}$  のセル壁で区画されたセルを  $48\text{セル}/\text{cm}^2$  (約  $300\text{セル}/\text{inch}^2$ ) で軸方向に有する略円柱状の見かけの容積が  $35\text{cm}^3$  のコーディエライト製の触媒担体基材 (株式会社デンソー製) である。この触媒担体基材 1 は、各セルの両端部に形成された 2 つの開口部のうち 1 つは、封止材 2 によって交互に封止されている。つまり、多数あるセルのうち、約半数のものは一方の端面において開口し、残りのものは他方の端面において開口している。触媒担体基材 1 の端面において、封止されたセル 2 と開口したセル 3 とが交互に並んでいる。従って、触媒担体基材 1 の端面は、市松模様状になっている。触媒担体基材 1 を図 1 に示した。

## 【0030】

スラリーの触媒担体基材へのコートは、スラリー中に触媒担体基材を浸漬し、引き出した後に過剰なスラリーを除去した後に、乾燥、焼成することで行われた。なお、本実施例において過剰なスラリーの除去は、両端の圧力差が  $10\text{KPa}$  となるようにした状態で  $5\sim 30$  秒間保持してスラリーを吸引し、その後、他方の端部側を常圧に戻し  $5\sim 30$  秒間保持する圧力変動を繰り返すことでなされた。この圧力変動は、触媒担体基材に塗布されたスラリーが所定の重量となるまで繰り返された。なお、本実施例の製造時における圧力変動は、両端部のそれぞれの端部側からスラリーの吸引を行ったため 2 回であった。また、焼成は、 $500^\circ\text{C}$  で 1 時間加熱することで行われた。

## 【0031】

スラリーがコートされた触媒担体基材の重さを測定したところ、触媒担体基材の見かけの容積 1 リットルあたり  $150\text{g}$  の担持量でアルミナが担持された。

## 【0032】

そして、 $1.5\text{g}/\text{L}$  で Pt を含む Pt 硝酸塩水溶液を調製し、スラリーがコートされた触媒担体基材を浸漬し、引き出した後に乾燥した。乾燥は、 $350^\circ\text{C}$  で 1 時間加熱することで行われた。触媒担体基材の見かけの容積 1 リットルあたり  $3\text{g}$  の担持量で Pt が担持された。この Pt は、触媒成分としてパティキュレートの燃焼をおこなう。

## 【0033】

そして、 $50\text{g}/\text{L}$  で Ba を含む Ba 酢酸塩水溶液を調製し、スラリーがコートされた触媒担体基材を浸漬し、引き出した後に乾燥、焼成した。焼成は、 $500^\circ\text{C}$  で 1 時間加熱することで行われた。触媒担体基材の見かけの容積 1 リットルあたり  $13.7\text{g}$  ( $0.1\text{mol}$ ) の担持量で Ba が担持された。なお、この Ba は、フィルタ触媒においては  $\text{NO}_x$  吸蔵成分としてはたらく。

## 【0034】

以上の手順により、実施例 1 のフィルタ触媒が製造された。

## 【0035】

## (実施例 2)

スラリーのアルミナをチタニア ( $\text{TiO}_2$ ) のみで形成した以外は、実施例 1 と同様にして本実施例のフィルタ触媒を製造した。

## 【0036】

チタニア粉末  $150\text{g}$ 、水  $200\text{g}$  を秤量し、チタニア粉末を水に投入、攪拌して分散させ、湿式ミリングを施してスラリーを調製した。チタニア粉末全体を  $100\text{wt}\%$  としたときに、 $1\ \mu\text{m}$  以下の粒径の粒子が  $85\%$  となっていた。

## 【0037】

スラリーを実施例 1 において用いられたものと同じ触媒担体基材にコートした。スラリーの触媒担体基材へのコートは、スラリー中に触媒担体基材を浸漬し、引き出した後に過剰なスラリーを除去した後に、乾燥、焼成することで行われた。なお、本実施例においてスラリーの除去は、両端の圧力差が  $10\text{KPa}$  となるようにした状態で  $5\sim 30$  秒間保持してスラリーを吸引し、その後、他方の端部側を常圧に戻し  $5\sim 30$  秒間保持する圧力変動を繰り返すことでなされた。この圧力変動は、触媒担体基材に塗布されたスラリーが所



定の重量となるまで繰り返された。なお、本実施例の製造時には、実施例 1 のときと同様に圧力変動は 2 回であった。また、焼成は、500℃で 1 時間加熱することで行われた。

#### 【0038】

スラリーがコートされた触媒担体基材の重さを測定したところ、スラリーのコート前より 5.3 g 増加していた。すなわち、触媒担体基材の見かけの容積 1 リットルあたり 150 g の担持量でチタニアが担持された。

#### 【0039】

そして、1.5 g/L で Pt を含む Pt 硝酸塩水溶液を調製し、スラリーがコートされた触媒担体基材を浸漬し、引き出した後に乾燥した。乾燥は、350℃で 1 時間加熱することで行われた。触媒担体基材の見かけの容積 1 リットルあたり 3 g の担持量で Pt が担持された。この Pt は、触媒成分としてパティキュレートの燃焼をおこなう。

#### 【0040】

そして、50 g/L で Ba を含む Ba 酢酸塩水溶液を調製し、スラリーがコートされた触媒担体基材を浸漬し、引き出した後に乾燥、焼成した。焼成は、500℃で 1 時間加熱することで行われた。触媒担体基材の見かけの容積 1 リットルあたり 13.7 g (0.1 mol) の担持量で Ba が担持された。なお、この Ba は、フィルタ触媒においては NO<sub>x</sub> 吸蔵成分としてはたらく。

#### 【0041】

以上の手順により、実施例 2 のフィルタ触媒が製造された。

#### 【0042】

##### (実施例 3)

スラリーのアルミナのコート量を 75 g とした以外は、実施例 1 と同様にして本実施例のフィルタ触媒を製造した。

#### 【0043】

アルミナ粉末 150 g、水 200 g を秤量し、アルミナ粉末を水に投入、攪拌して分散させ、湿式ミリングを施してスラリーを調製した。アルミナ粉末全体を 100 wt % としたときに、1 μm 以下の粒径の粒子が 77 % となっていた。

#### 【0044】

スラリーを実施例 1 において用いられたものと同じ触媒担体基材にコートした。スラリーの触媒担体基材へのコートは、スラリー中に触媒担体基材を浸漬し、引き出した後に過剰なスラリーを除去した後に、乾燥、焼成することで行われた。なお、本実施例において過剰なスラリーの除去は、両端の圧力差が 10 KPa となるようにした状態で 5 ~ 30 秒間保持してスラリーを吸引し、その後、他方の端部側を常圧に戻し 5 ~ 30 秒間保持する圧力変動を繰り返すことでなされた。この圧力変動は、触媒担体基材に塗布されたスラリーが所定の重量となるまで繰り返された。なお、本実施例の製造時には、圧力変動は 4 回であった。また、焼成は、500℃で 1 時間加熱することで行われた。

#### 【0045】

スラリーがコートされた触媒担体基材の重さを測定したところ、スラリーのコート前より 2.6 g 増加していた。すなわち、触媒担体基材の見かけの容積 1 リットルあたり 75 g の担持量でアルミナが担持された。

#### 【0046】

そして、1.5 g/L で Pt を含む Pt 硝酸塩水溶液を調製し、スラリーがコートされた触媒担体基材を浸漬し、引き出した後に乾燥した。乾燥は、350℃で 1 時間加熱することで行われた。触媒担体基材の見かけの容積 1 リットルあたり 3 g の担持量で Pt が担持された。この Pt は、触媒成分としてパティキュレートの燃焼をおこなう。

#### 【0047】

そして、50 g/L で Ba を含む Ba 酢酸塩水溶液を調製し、スラリーがコートされた触媒担体基材を浸漬し、引き出した後に乾燥、焼成した。焼成は、500℃で 1 時間加熱することで行われた。触媒担体基材の見かけの容積 1 リットルあたり 13.7 g (0.1 mol) の担持量で Ba が担持された。なお、この Ba は、フィルタ触媒においては NO<sub>x</sub>

x 吸蔵成分としてはたらく。

【0048】

以上の手順により、実施例3のフィルタ触媒が製造された。

【0049】

(比較例1)

アルミナ粉末150g、水200gを秤量し、アルミナ粉末を水に投入、攪拌して分散させ、湿式ミリングを施してスラリーを調製した。アルミナ粉末全体を100wt%としたときに、1 $\mu$ m以下の粒径の粒子が77%となっていた。

【0050】

スラリーを実施例1において用いられたものと同じ触媒担体基材にコートした。スラリーの触媒担体基材へのコートは、コーティングスラリー中に触媒担体基材を浸漬し、引き出した後に過剰なスラリーを除去した後に、乾燥、焼成することで行われた。なお、本比較例において過剰なスラリーの除去は、加圧されたエアーをセル内に吹き付けるエアブローを繰り返すことでなされた。このエアブローは、触媒担体基材に塗布されたスラリーが所定の重量となるまで繰り返された。なお、本比較例の製造時には、エアブローは3回であった。また、焼成は、500℃で1時間加熱することで行われた。

【0051】

スラリーがコートされた触媒担体基材の重さを測定したところ、触媒担体基材の見かけの容積1リットルあたり150gの担持量でアルミナが担持された。

【0052】

そして、1.5g/LでPtを含むPt硝酸塩水溶液を調製し、スラリーがコートされた触媒担体基材を浸漬し、引き出した後に乾燥した。乾燥は、350℃で1時間加熱することで行われた。触媒担体基材の見かけの容積1リットルあたり3gの担持量でPtが担持された。このPtは、触媒成分としてパティキュレートの燃焼をおこなう。

【0053】

そして、50g/LでBaを含むBa酢酸塩水溶液を調製し、スラリーがコートされた触媒担体基材を浸漬し、引き出した後に乾燥、焼成した。焼成は、500℃で1時間加熱することで行われた。触媒担体基材の見かけの容積1リットルあたり13.7g(0.1mol)の担持量でBaが担持された。なお、このBaは、フィルタ触媒においてはNO<sub>x</sub>吸蔵成分としてはたらく。

【0054】

以上の手順により、比較例1のフィルタ触媒が製造された。

【0055】

(比較例2)

アルミナ粉末150g、水200gを秤量し、アルミナ粉末を水に投入、攪拌して分散させ、湿式ミリングを施してスラリーを調製した。アルミナ粉末全体を100wt%としたときに、1 $\mu$ m以下の粒径の粒子が10%となっていた。

【0056】

スラリーを実施例1において用いられたものと同じ触媒担体基材にコートした。スラリーの触媒担体基材へのコートは、スラリー中に触媒担体基材を浸漬し、引き出した後に過剰なスラリーを除去し後に、乾燥、焼成することで行われた。なお、本比較例において過剰なスラリーの除去は、比較例1と同様のエアブローを繰り返すことでなされた。このエアブローは、触媒担体基材に塗布されたスラリーが所定の重量となるまで繰り返された。なお、本比較例の製造時には、エアブローは3回であった。また、焼成は、500℃で1時間加熱することで行われた。

【0057】

スラリーがコートされた触媒担体基材の重さを測定したところ、触媒担体基材の見かけの容積1リットルあたり150gの担持量でアルミナが担持された。

【0058】

そして、1.5g/LでPtを含むPt硝酸塩水溶液を調製し、スラリーがコートされ

た触媒担体基材を浸漬し、引き出した後に乾燥した。乾燥は、350℃で1時間加熱することで行われた。触媒担体基材の見かけの容積1リットルあたり3gの担持量でPtが担持された。このPtは、触媒成分としてパティキュレートの燃焼をおこなう。

#### 【0059】

そして、50g/LでBaを含むBa酢酸塩水溶液を調製し、スラリーがコートされた触媒担体基材を浸漬し、引き出した後に乾燥、焼成した。焼成は、500℃で1時間加熱することで行われた。触媒担体基材の見かけの容積1リットルあたり13.7g(0.1mol)の担持量でBaが担持された。なお、このBaは、フィルタ触媒においてはNO<sub>x</sub>吸蔵成分としてはたらく。

#### 【0060】

以上の手順により、比較例2のフィルタ触媒が製造された。

#### 【0061】

(比較例3)

アルミナ粉末75g、水200gを秤量し、アルミナ粉末を水に投入、攪拌して分散させ、湿式ミリングを施してスラリーを調製した。アルミナ粉末全体を100wt%としたときに、1μm以下の粒径の粒子が77%となっていた。

#### 【0062】

スラリーを実施例1において用いられたものと同じ触媒担体基材にコートした。スラリーの触媒担体基材へのコートは、スラリー中に触媒担体基材を浸漬し、引き出した後に過剰なスラリーを除去した後に、乾燥、焼成することで行われた。なお、本比較例において過剰なスラリーの除去は、比較例1と同様のエアブローを繰り返すことでなされた。このエアブローは、触媒担体基材に塗布されたスラリーが所定の重量となるまで繰り返された。なお、本比較例の製造時には、エアブローは4回であった。また、焼成は、500℃で1時間加熱することで行われた。

#### 【0063】

スラリーがコートされた触媒担体基材の重さを測定したところ、触媒担体基材の見かけの容積1リットルあたり75gの担持量でアルミナが担持された。

#### 【0064】

そして、1.5g/LでPtを含むPt硝酸塩水溶液を調製し、スラリーがコートされた触媒担体基材を浸漬し、引き出した後に乾燥した。乾燥は、350℃で1時間加熱することで行われた。触媒担体基材の見かけの容積1リットルあたり3gの担持量でPtが担持された。このPtは、触媒成分としてパティキュレートの燃焼をおこなう。

#### 【0065】

そして、50g/LでBaを含むBa酢酸塩水溶液を調製し、スラリーがコートされた触媒担体基材を浸漬し、引き出した後に乾燥、焼成した。焼成は、500℃で1時間加熱することで行われた。触媒担体基材の見かけの容積1リットルあたり13.7g(0.1mol)の担持量でBaが担持された。なお、このBaは、フィルタ触媒においてはNO<sub>x</sub>吸蔵成分としてはたらく。

#### 【0066】

以上の手順により、比較例3のフィルタ触媒が製造された。

#### 【0067】

(評価)

実施例および比較例のフィルタ触媒の細孔構造を水銀ポロシメータ(島津製作所製、商品名:オートポアー9200)を用いて測定した。測定結果を表1に示した。なお、細孔構造の測定における水銀ポロシメータの操作は、0~200MPaの間で水銀圧入圧力を上昇させていくことで行われた。

#### 【0068】

【表 1】

	細孔径における気孔率 (%)								
	1~5 ( $\mu\text{m}$ )	5~10 ( $\mu\text{m}$ )	10~20 ( $\mu\text{m}$ )	1~20 ( $\mu\text{m}$ ) の合計	20~40 ( $\mu\text{m}$ )	40~70 ( $\mu\text{m}$ )	70~150 ( $\mu\text{m}$ )	150~200 ( $\mu\text{m}$ )	1~200 $\mu\text{m}$ の合計
実施例 1	2.9	2.52	7.84	13.26	19.25	9.02	3.97	0.95	46.45
実施例 2	2.7	3.87	8.23	14.8	20.65	9.34	3.78	0.88	49.45
実施例 3	3.87	4.32	9.55	17.74	24.55	9.45	4.12	0.79	56.65
比較例 1	1.1	1.82	7.70	10.51	22.36	9.86	4.42	1.02	48.28
比較例 2	1.07	1.71	8.08	10.86	25.46	10.73	4.96	0	52.01
比較例 3	0.99	1.76	8.14	10.89	26.88	11.22	5.89	0.99	55.87

【0069】

表 1 において示された実施例および比較例のフィルタ触媒の気孔率を 20  $\mu\text{m}$  以下と 2

0  $\mu$  m以上で分け、図2および3に示した。図2には1~20  $\mu$  mの細孔径の気孔率を、図3には20~70  $\mu$  mの細孔径の気孔率を示した。

#### 【0070】

表1および両図から、各実施例のフィルタ触媒は1~20  $\mu$  mの径の細孔が多く存在し、20~70  $\mu$  mの径の細孔が少ないことがわかる。また、実施例3のフィルタ触媒のように、触媒層の担持量（スラリーのコート量）を少なくしても、1~20  $\mu$  mの径の細孔が多く存在している。

#### 【0071】

具体的には、各実施例のフィルタ触媒は、図4に示したように、触媒担体基材の細孔の大きさによらずに、細孔の内部にまで均一な厚さの触媒層が形成されている。これにより、触媒担体基材の1~20  $\mu$  mの径の細孔は触媒層により細孔径が小さくなり、触媒担体基材の20  $\mu$  m以上の径の細孔は触媒層により細孔径が小さくなり20  $\mu$  m以下の径の細孔となった。

#### 【0072】

これに対して、各比較例のフィルタ触媒は、1~20  $\mu$  mの径の細孔が少なく、かつ20~70  $\mu$  mの径の細孔が多く存在している。

#### 【0073】

具体的には、比較例1および3のフィルタ触媒は、図5に示したように、触媒担体基材の1~20  $\mu$  mの径の細孔は触媒層により細孔が閉塞し、触媒担体基材の20  $\mu$  m以上の径の細孔は触媒層が薄く20  $\mu$  m以上の径の細孔として残存した。さらに、比較例2のフィルタ触媒は、図6に示したように、触媒担体基材の1~20  $\mu$  mの径の細孔はその開口部に形成された触媒層により細孔が閉塞し、触媒担体基材の20  $\mu$  m以上の径の細孔はその開口部に触媒層が存在するが20  $\mu$  m以上の径の細孔として残存した。なお、図5および図6は、図4のセル壁の拡大断面図と同じ断面を示した図である。

#### 【0074】

（圧損の測定）

つづいて、実施例および比較例のフィルタ触媒の圧損の測定を行った。

#### 【0075】

まず、排気量が2リットルの加給式直噴ディーゼルエンジンを有する車両の排気系にフィルタ触媒を設置した。そして、2000 r p mの回転数でトルクが30 N・mの定常運転を2時間行った。この定常運転によりフィルタ触媒の見かけの容積1リットルあたり4 gのパティキュレートが堆積した。その後、パティキュレートが堆積したフィルタ触媒を取り出し、窒素ガスを流すことができるモデルガス装置に設置して、100℃に加熱した窒素ガスを1分あたり30リットルの流量で流し、フィルタ触媒の前後の圧力センサの測定値から圧損を測定し、測定結果を図7に示した。なお、圧損は、フィルタ触媒の前後の二つの圧力センサにおいて測定された圧力の差から求めた。

#### 【0076】

図7より、各実施例のフィルタ触媒は、各比較例のフィルタ触媒と比較して圧損が低くなっていることが確認された。すなわち、各実施例のフィルタ触媒は、細孔が連続してなる排気ガスが通過する連通孔が残存している。これに対して、各比較例のフィルタ触媒は、連通孔が触媒層により閉塞し、さらに堆積したパティキュレートが連通孔を閉塞させて圧損を上昇させている。

#### 【0077】

上記各実施例のフィルタ触媒は、パティキュレートの堆積による圧損の上昇が小さいことから、ディーゼルエンジンに高い負荷をかけることなくパティキュレートを捕捉することができる。このため、より多くの量のパティキュレートを捕捉、処理できる効果を有する。

【図面の簡単な説明】

#### 【0078】

【図1】触媒担体基材の端面を示した上面図である。

- 【図 2】 1 ~ 2 0  $\mu$  m の細孔径の気孔率を示したグラフである。  
【図 3】 2 0 ~ 7 0  $\mu$  m の細孔径の気孔率を示したグラフである。  
【図 4】 実施例 1 のフィルタ触媒の拡大断面図である。  
【図 5】 比較例 1 のフィルタ触媒の拡大断面図である。  
【図 6】 比較例 2 のフィルタ触媒の拡大断面図である。  
【図 7】 実施例および比較例のフィルタ触媒の圧損の測定結果を示したグラフである。

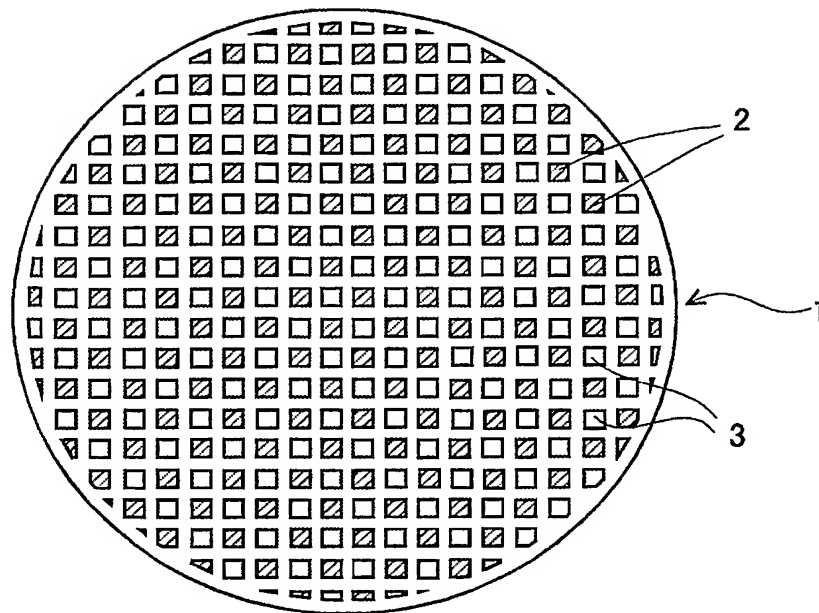
【符号の説明】

【 0 0 7 9 】

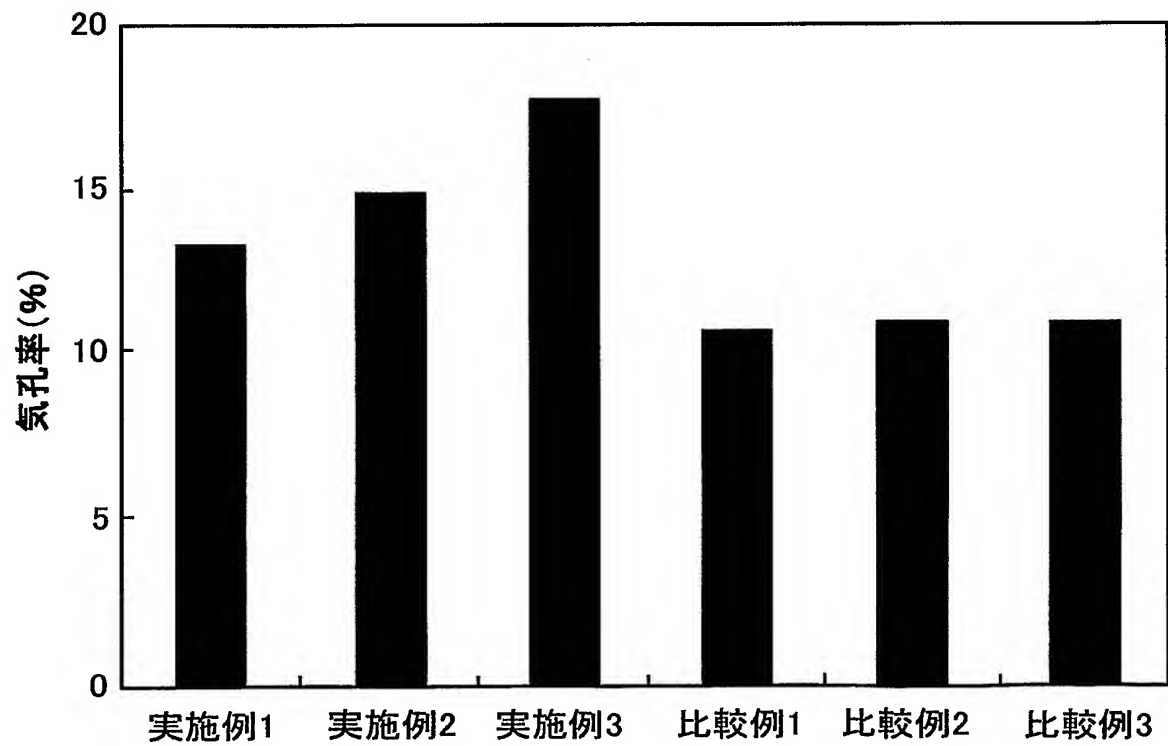
- 1 … 触媒担体基材  
2 … 封止されたセル  
3 … 開口したセル

【書類名】 図面

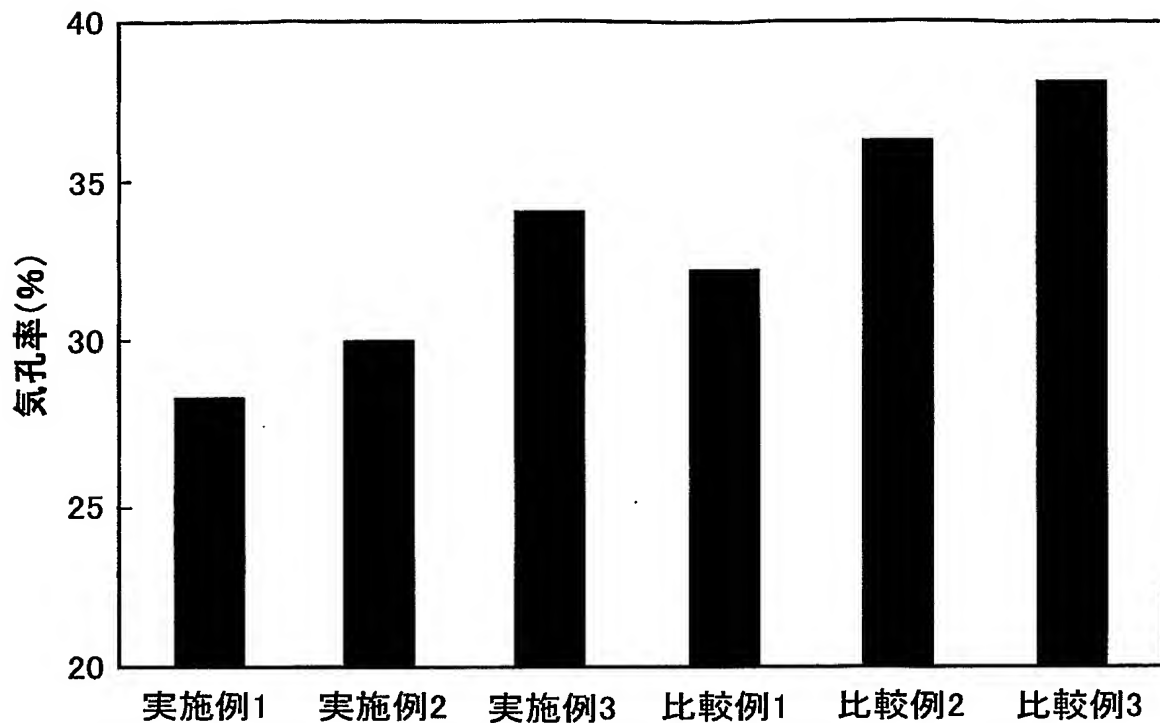
【図 1】



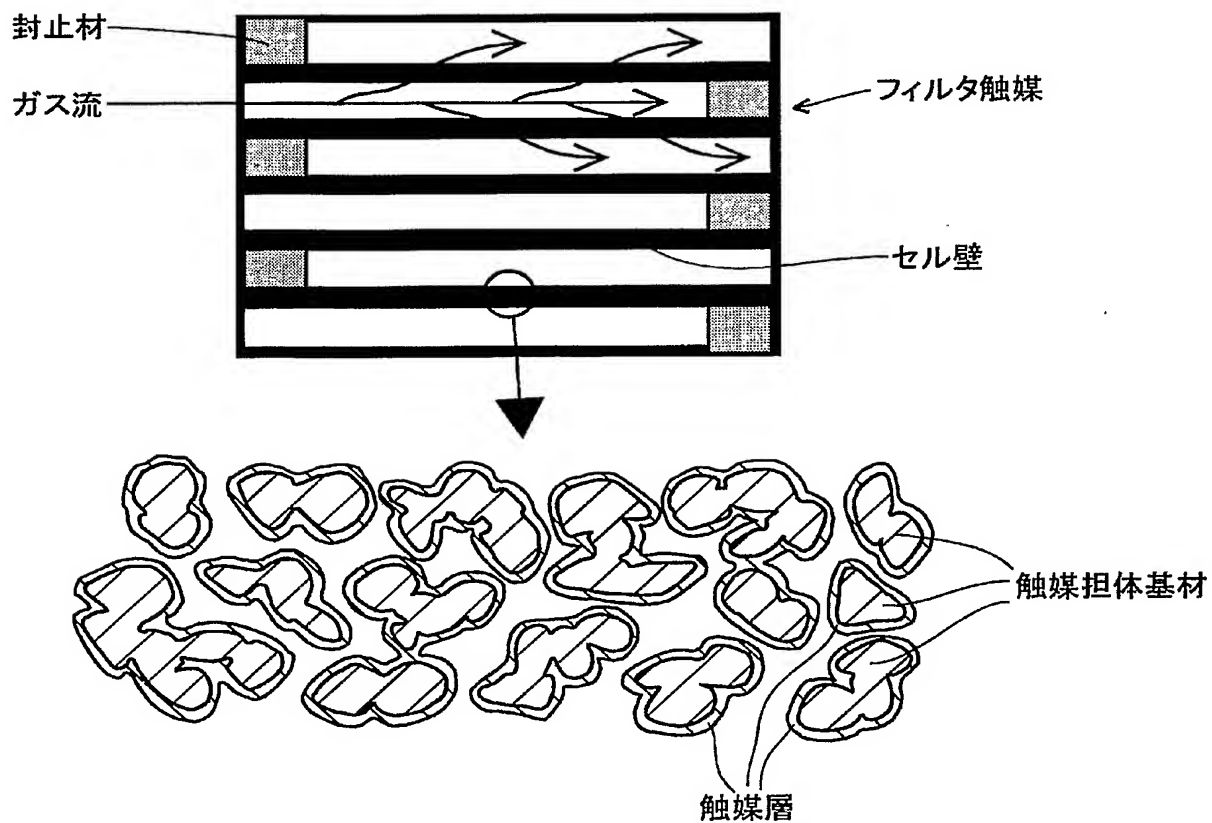
【図 2】



【図 3】

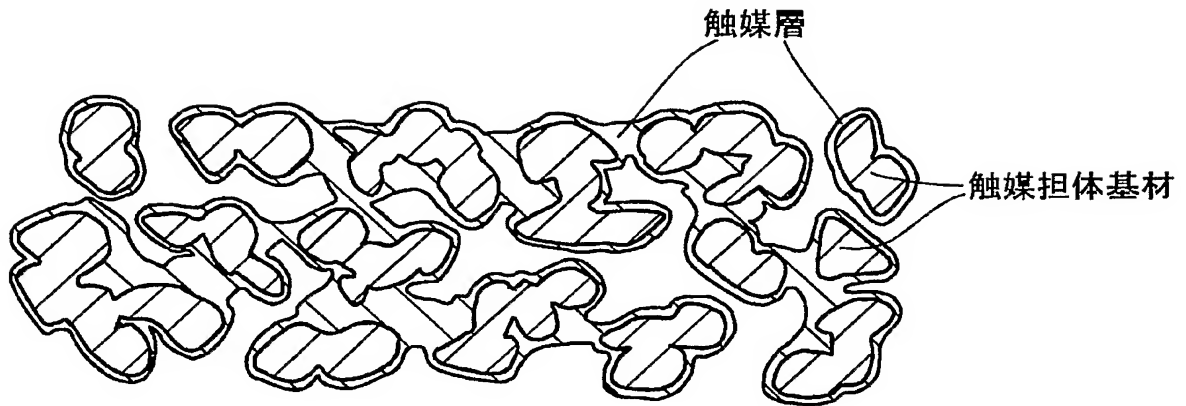


【図 4】

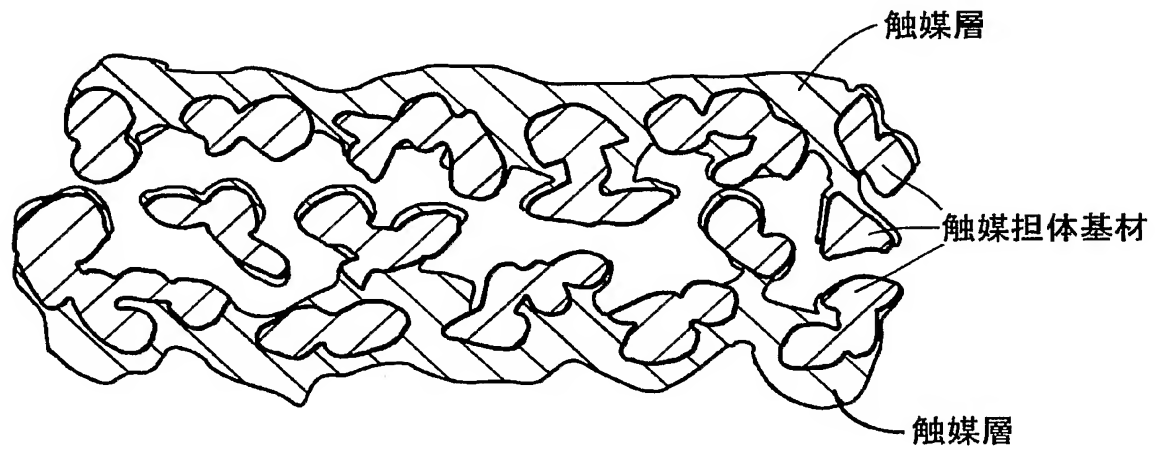




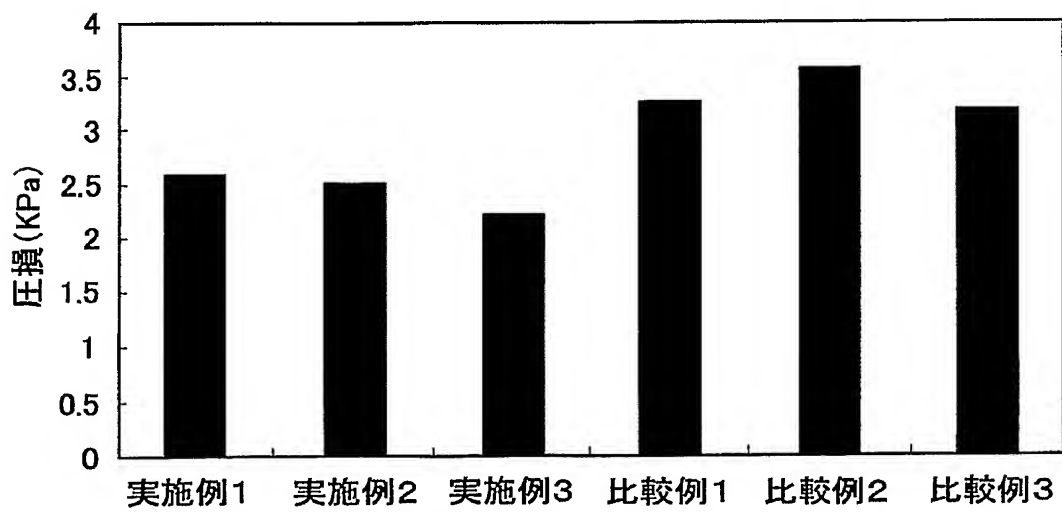
【図 5】



【図 6】



【図 7】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 触媒層による通気孔の閉塞が抑制されたフィルタ触媒を提供すること。

【解決手段】 本発明のフィルタ触媒は、触媒担体基材と、触媒層と、を有するフィルタ触媒において、 $1 \sim 20 \mu\text{m}$ の細孔を $11\%$ 以上の気孔率で有することを特徴とする。本発明のフィルタ触媒は、十分なパティキュレートが堆積したときの圧損の上昇を抑えることができる効果を有する。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 4 - 0 3 3 9 2 4

ページ : 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 1 0 4 6 0 7 ]

1. 変更年月日	1 9 9 8 年 1 0 月 1 6 日
[変更理由]	名称変更
住 所	静岡県小笠郡大東町千浜 7 8 0 0 番地
氏 名	株式会社キャタラー

特願 2 0 0 4 - 0 3 3 9 2 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 3 2 0 7 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

愛知県豊田市トヨタ町 1 番地

氏 名

トヨタ自動車株式会社